

D1

22 JUL 1999

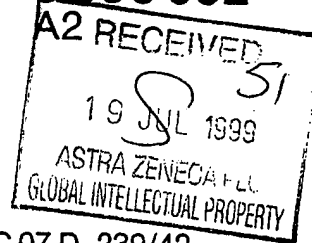
2-siguel
7851



Eur päisch s Patentamt
Eur p an Patent Office
Office eur péen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 096 002



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 83810212.7

Anmeldetag: 20.05.83

Int. Cl.: C 07 D 239/52, C 07 D 239/42,
C 07 D 239/46, C 07 D 251/16,
A 01 N 47/36
// C07C143/78

Priorität: 26.05.82 CH 3232/82

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.12.83
Patentblatt 83/49

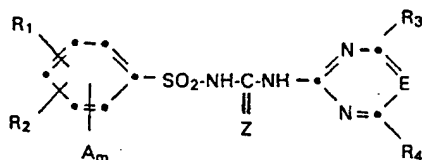
Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,
CH-4002 Basel (CH)

Erfinder: Schurter, Rolf, Dr., Holzmattstrasse 45,
CH-4102 Binningen (CH)
Erfinder: Föry, Werner, Dr., Benkenstrasse 65,
CH-4054 Basel (CH)
Erfinder: Meyer, Willy, Talweg 49, CH-4125 Riehen (CH)

N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe.

N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe
der allgemeinen Formel I



und die Salze dieser Verbindungen mit Aminen, Alkali- oder Erdaalkalimetallbasen oder mit quaternären Ammoniumbasen haben gute pre- und postemergent-selektive herbizide und wuchsregulierende Eigenschaften.

In dieser Formel bedeuten

A einen Rest der Formel -C≡C-R,

m die Zahl eins oder zwei,

E die Methingruppe oder Stickstoff,

Z Sauerstoff oder Schwefel,

R Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C₁-C₉-Alkyl; gegebenenfalls substituiertes C₃-C₉-Cycloalkyl; gegebenenfalls substituiertes Phenyl; oder einen gegebenenfalls substituierten 5- bis 6gliedrigen aromatischen Heterocyclus,

R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder einen Rest -Y-R₅,

R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, oder einen Rest -Y-R₅, -COOR₆, -NO₂ oder -CO-NR₇-R₈,

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Halogen, C₂-C₅-Alkoxyalkyl, -NR₉R₁₀ oder -O-CH₂-CH₂-NR₉R₁₀,

R₅ und R₆ unabhängig voneinander C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₂-C₅-Halogenalkenyl oder C₂-C₆-Alkoxyalkyl,

R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkyl,

R₉ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

R₁₀ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Methoxymethyl, Cyanomethyl, Cyanoäthyl, C₃-C₅-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkyl und

Y Sauerstoff, Schwefel, die Sulfinyl- oder Sulfonylbrücke.

ACTORUM AG

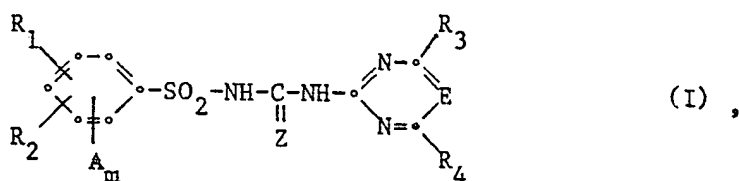
CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5-13931/=

N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, herbizid wirksame und pflanzenwuchsregulierende N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinyl-harnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie als Wirkstoffe enthaltende Mittel, sowie deren Verwendung zum Bekämpfen von Unkräutern, vor allem selektiv in Nutzpflanzenkulturen oder zum Regulieren und Hemmen des Pflanzenwachstums. Darüber hinaus betrifft die Erfindung auch als Zwischenprodukte hergestellte neue Phenylsulfonamide.

Die erfindungsgemässen N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und triazinyl-harnstoffe entsprechen der allgemeinen Formel I



worin

- A einen Rest der Formel $-C\equiv C-R$,
- m die Zahl eins oder zwei,
- E die Methingruppe oder Stickstoff,
- Z Sauerstoff oder Schwefel,
- R Wasserstoff; gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_3-C_9 -Cycloalkyl, Cyan, $-COOR_6$, $-CONR_7R_8$ oder seinerseits gegebenenfalls durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluor-methyl substituiertes Phenyl, substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_4 -Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl,

C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyan, $-COOR_6$, $-CONR_7R_8$ substituiertes C_3-C_9 -Cycloalkyl; gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyan, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Trifluormethyl, $-COOR_6$ oder $-CONR_7R_8$ substituiertes Phenyl; oder einen gegebenenfalls durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-COOR_6$ oder $-CONR_7R_8$ substituierten 5- bis 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus,

- R_1 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl oder einen Rest $-Y-R_5$,
- R_2 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, oder einen Rest $-Y-R_5$, $-COOR_6$, $-NO_2$ oder $-CO-NR_7R_8$,
- R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkylthio, Halogen, C_2-C_5 -Alkoxyalkyl, $-NR_9R_{10}$ oder $-O-CH_2-CH_2-NR_9R_{10}$,
- R_5 und R_6 unabhängig voneinander C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl oder C_2-C_6 -Alkinyl, C_1-C_5 -Halogenalkyl, C_2-C_5 -Halogenalkenyl oder C_2-C_6 -Alkoxyalkyl,
- R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl oder C_2-C_6 -Alkinyl,
- R_9 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
- R_{10} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Methoxymethyl, Cyanomethyl, Cyanoäthyl, C_3-C_5 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Alkinyl und
- Y Sauerstoff, Schwefel, eine Sulfinyl- oder Sulfonylbrücke bedeuten,

sowie den Salzen dieser Verbindungen.

Harnstoffverbindungen, Triazinverbindungen und Pyrimidinverbindungen mit herbizider Wirkung sind allgemein bekannt. Arylsulfamoyl-heterocycl-aminocarbamoylverbindungen mit herbizider und pflanzenwuchsregulierender Wirkung sind beispielsweise im niederländischen Patent Nr. 121 788 oder in der europäischen Patentpublikation Nr. 44 210 beschrieben.

- 3 -

In den Definitionen ist unter Alkyl geradkettiges oder verzweigtes Alkyl zu verstehen; z. B.: Methyl, Aethyl, n-Propyl, i-Propyl, die vier isomeren Butyl, n-Amyl, i-Amyl, 2-Amyl, 3-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, oder die verschiedenen Heptyl-, Octyl- oder Nonylisomeren.

Unter Alkoxy ist zu verstehen: Methoxy, Aethoxy, n-Propyloxy, i-Propyloxy und die vier isomeren Butyloxyreste, insbesondere aber Methoxy, Aethoxy oder i-Propoxy.

Beispiele für Alkylthio sind Methylthio, Aethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio und n-Butylthio, insbesondere aber Methylthio und Aethylthio.

Beispiele für Alkenylreste sind Vinyl, Allyl, Isopropenyl, 1-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Isobutenyl, 2-Isobutenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl und 4-Pentenyl, insbesondere aber Vinyl, Allyl und 4-Pentenyl.

Unter Halogen in den Definitionen sowie in Halogenalkyl, -alkoxy, und -alkylthio sind Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise jedoch Fluor und Chlor zu verstehen.

Alkinylresten in den Definitionen der obigen Symbole entsprechen in der Regel Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, sowie isomere Pentinyl- oder Hexinylreste, vorzugsweise ist der Alkinylrest jedoch durch Propargyl oder 2- oder 3-Butinyl verkörpert.

Beispiele für aromatische Heterocyclen, die Bestandteil des Substituenten A sein können, sind: Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyrazol, Triazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Thiazol, Oxazol, Thiadiazol oder Oxadiazol. Bevorzugt sind Furan, Thiophen und Pyridin. Ganz besonders bevorzugt sind diese Heterocyclen, wenn sie in der 2-Stellung mit der Alkyl- oder Alkenylgruppe verknüpft sind.

Die Erfindung umfasst ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können.

Unter Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden als Salzbildner sind die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium hervorzuheben, insbesondere aber die von Natrium oder Kalium.

Beispiele für zur Salzbildung geeignete Amine sind primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische und aromatische Amine wie Methylamin, Aethylamin, Propylamin, i-Propylamin, die vier isomere Butylamine, Dimethylamin, Diäthylamin, Diäthanolamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, Chinuclidin, Pyridin, Chinolin und i-Chinolin, insbesondere aber Aethyl-, Propyl-, Diäthyl- oder Triäthylamin, vor allem aber iso-Propylamin und Diäthanolamin.

Beispiele für quaternäre Ammoniumbasen sind im allgemeinen die Kationen von Halogenammoniumsalzen, z.B. das Tetramethylammoniumkation, das Trimethylbenzylammoniumkation, das Triäthylbenzylammoniumkation, das Tetraäthylammoniumkation, das Trimethyläthylammoniumkation, aber auch das Ammoniumkation.

Von den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel sind die Verbindungen bevorzugt, in denen

- a) Z Sauerstoff bedeutet,
- b) die Reste R_3 und R_4 zusammen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome enthalten und
- c) m die Zahl eins bedeutet.

Aus der Gruppe c) sind die Verbindungen bevorzugt, in denen der Rest A in der 2- oder 3-Position zum Sulfonylrest steht.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen nur ein Rest A in der 2- oder 3-Stellung zum Sulfonylrest vorhanden ist, Z Sauerstoff bedeutet und die Reste R_3 und R_4 zusammen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Aus dieser Gruppe sind die Verbindungen bevorzugt, in denen R_1 Wasserstoff bedeutet und der Rest R_2 in der 5- oder 6-Stellung zur Sulfonylgruppe steht.

Von diesen Verbindungen sind wiederum die bevorzugt, in denen R_2 für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder $COOR_6$ steht.

Eine weitere Bevorzugung innerhalb der letztgenannten Gruppe genießen die Verbindungen, in denen R_2 Wasserstoff, Chlor, Fluor, $COOR_6$, Nitro, Methyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy und R_3 und R_4 jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Dialkylamino, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen oder Alkoxyalkyl bedeuten, wobei R_3 und R_4 zusammen höchstens 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Von den genannten einzelnen bevorzugten Untergruppen von Verbindungen der Formel I, sind stets diejenigen bevorzugt hervorzuheben, bei denen R für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Methoxy, Methylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Cyclopropyl, Cyan, Methoxycarbonyl substituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl, oder Phenyl, Pyridyl, Thienyl oder Furyl steht.

Als ganz besondere Untergruppe sind solche Verbindungen der Formel I hervorzuheben, in denen R_1 Wasserstoff, R_2 Wasserstoff, Chlor, Fluor, Nitro, Methyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, das sich in 6-Position befindet, in die Zahl eins, R_3 und R_4 jeweils C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Methylthio,

C_1-C_2 -Halogenalkoxy, Halogen oder Alkoxyalkyl, wobei R_3 und R_4 zusammen höchstens 4 Kohlenstoffatome enthalten, bedeuten, R für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Methoxy, Methylthio, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, Cyclopropyl, Cyan, Methoxycarbonyl substituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_4 -Alkyl, oder Phenyl, Pyridyl, Thienyl oder Furyl steht.

Als bevorzugte Einzelverbindungen sind zu nennen:

N-[2-(1-Propinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff,

N-[2-(1-Propinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-harnstoff,

N-[2-(1-Propinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff,

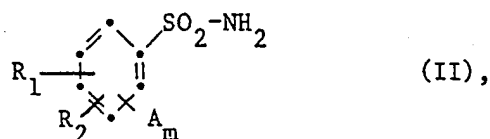
N-[2-(2-Phenyläthiny)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff,

N-[2-(1-Propinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff und

N-[2-(3-Hydroxy-3'-methyl-butin-1'-yl)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff.

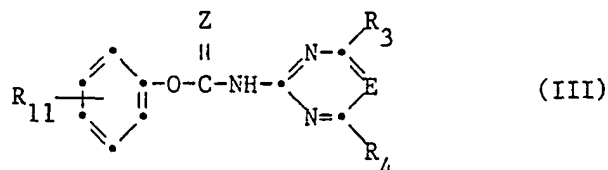
Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt in einem inerten, organischen Lösungsmittel.

Nach einem ersten Verfahren werden die Verbindungen der Formel I erhalten, indem man ein Phenylsulfonamid der Formel II



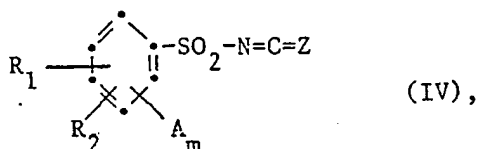
worin A, R_1 , R_2 und m die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl- oder -Triazinyl-carbamat der Formel III

- 7 -



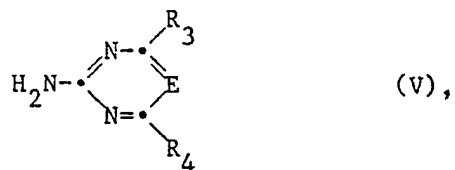
worin E, R₃, R₄ und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und R₁₁ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl steht, umgesetzt.

Nach einem zweiten Verfahren gelangt man zu Verbindungen der Formel I, indem man ein Phenylsulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV



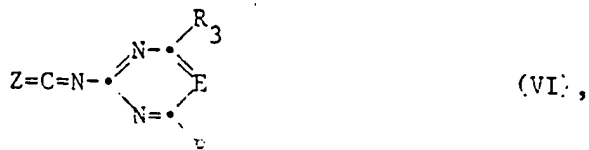
worin

A, R₁, R₂, m und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Amin der Formel V



worin E, R₃ und R₄ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

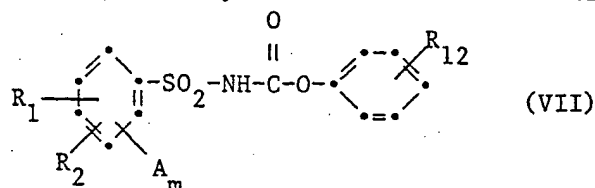
Nach einem weiteren Verfahren werden die Verbindungen der Formel I hergestellt, indem man ein Sulfonamid der oben angegebenen Formel II gegebenenfalls in Gegenwart einer Base mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel VI



worin

E, R₃, R₄ und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

Schliesslich kann man die Verbindungen der Formel I auch erhalten, indem man ein N-Phenylsulfonylcarbamat der Formel VII



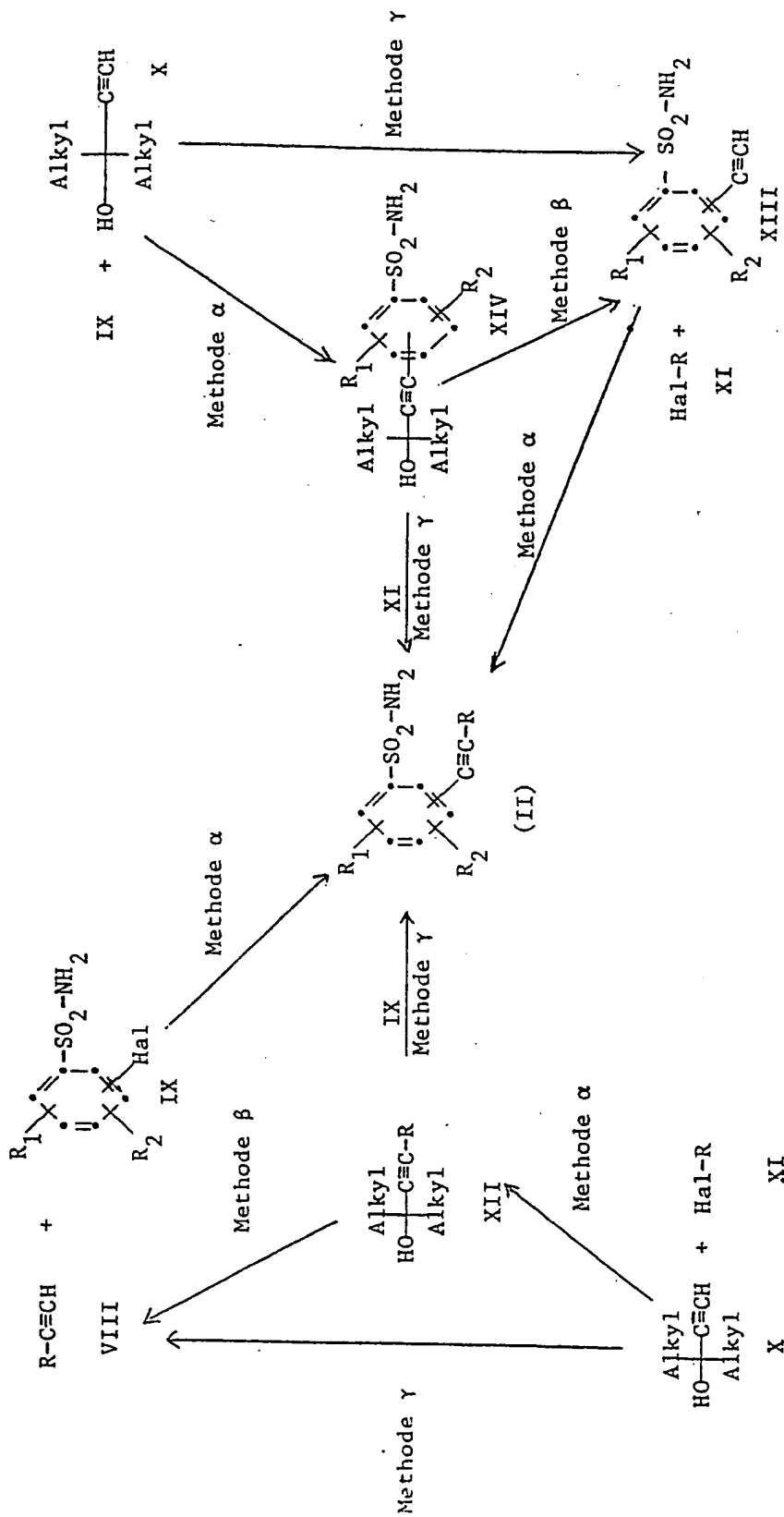
worin A, R₁, R₂ und m die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und R₁₂ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl steht, mit einem Amin der oben angegebenen Formel V umgesetzt.

Die erhaltenen Harnstoffe der Formel I können gewünschtenfalls mittels Aminen, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxiden oder quaternären Ammoniumbasen in Additionssalze übergeführt werden. Dieses geschieht beispielsweise durch Umsetzen mit der äquimolaren Menge Base und Verdampfen des Lösungsmittels.

Die Ausgangsstoffe der Formel II, IV und VII sind neu und können nach folgenden Methoden hergestellt werden:

Die neuen und als Zwischenprodukte verwendeten Sulfonamide der Formel II werden aus den entsprechenden Halogenphenylsulfonamiden (IX) durch Umsetzung mit Acetylenverbindungen gemäss dem folgenden Schema A erhalten. Analoge Darstellungen von Aethinylverbindungen sind in der europäischen Patentanmeldung Nr. 41476 beschrieben.

Schema A:



Im Schema A haben R , R_1 und R_2 die unter Formel I angegebene Bedeutung mit der Massgabe, dass R in der Formel XI für einen aromatischen Rest steht. Unter Hal ist Chlor, insbesondere aber Brom und Jod zu verstehen. Alkyl steht für einen C_1 - C_4 -Alkylrest.

Methode α ist ein Verfahren, das es erlaubt, unter Verwendung von Metallkatalysatoren, halogenierte Reste, wie in den Formeln IX oder XI, mit endständigen Acetylengruppen, wie in den Formeln VIII, X und XIII, unter milden Reaktionsbedingungen in Gegenwart eines säurebindenden Mittels zu verbinden. Reaktionen dieser Art sind in folgenden Literaturstellen beschrieben: K. Sonogashira, Y. Rohda und N. Hagihara, Tetrahedron Lett., 50, 4467 (1975); L. Cassar, J. Organomet. Chem., 93, 253 (1975) und H.A. Dieck und F.R. Heck, J. Organomet. Chem., 93, 259 (1975).

Diese Reaktion findet vorteilhafterweise in gegenüber den Reaktionspartnern inerten, organischen Lösungsmitteln statt. Als solche kommen viele protische wie auch aprotische Lösungsmittel in Frage, z.B. Alkohole, Ketone, Äther, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Lösungsmittel wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Cyclohexanon, Aceton, Methyläthylketon, Diäthyläther, Dimethyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Cyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol oder Xylol oder auch z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder tertiäre Amine wie Triäthylamin.

Als säurebindendes Mittel kann, da bei der Umsetzung Halogenwasserstoff abgespalten wird, eine Base eingesetzt werden. Dafür kommen starke anorganische Basen wie KOH, NaOH in Frage, aber auch organische wie beispielsweise Triäthylamin, Diäthylamin, Pyridin, Alkoholate etc. Bei den Reaktionen werden gegebenenfalls 1-5 Äquivalente dieser Basen eingesetzt.

Als Metallkatalysatoren werden vorzugsweise Palladiumsalze oder -komplexe verwendet, insbesondere Palladiumchlorid PdCl_2 , Palladiumacetat $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ oder der Palladiumdichlor-bis-(triphenylphosphin)-Komplex $\text{Pd Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, meist unter Zusatz eines Kupfer-(I)-Salzes, insbesondere von Kupfer-(I)-jodid. Die Katalysatoren werden als solche oder aufgezogen auf einem Träger wie z.B. Kohlepulver, Aluminiumoxid etc., verwendet.

Die Reaktionstemperaturen liegen in der Regel zwischen 0° und 200°C , vorwiegend jedoch zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches.

Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen zwischen 0,5 und 48 Stunden.

Die Methode β ermöglicht es, in Gegenwart einer starken Base wie NaOH , KOH oder Alkoholat aus einem tertiären Äthynylalkohol, wie in den Formeln X, XII und XIV, welcher als geschützte endständige Acetylengruppe aufgefasst werden kann, unter Abspaltung der Keto-schutzgruppe das Acetylen, wie in den Formeln VIII und XIII, freizusetzen. Die als Nebenprodukte entstehenden Ketone können aus dem Reaktionsgemisch während der Reaktion destillativ entfernt werden. Reaktionen dieser Art sind in der DOS 2 905 507 und im US-Patent 4 128 588 beschrieben.

Diese Reaktion wird vorteilhafterweise in gegenüber den Reaktionspartnern inerten, organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Äthern, Ketonen, Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen, aromatischen Lösungsmitteln oder auch Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril durchgeführt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind: Methanol, Äthanol, Isopropanol, Dimethyläther, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methyläthylketon, Cyclohexanon, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

- 12 -

Die Reaktionstemperatur liegt auch hier vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches.

Die Reaktionszeit beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 12 Stunden.

Die Methode γ besteht aus einer Kombination der Methoden α und β , wobei das nach der Methode α umzusetzende Acetylen in situ durch Einwirkung einer starken Base auf ein geschütztes Acetylen der Formel X, XII und XIV hergestellt wird.

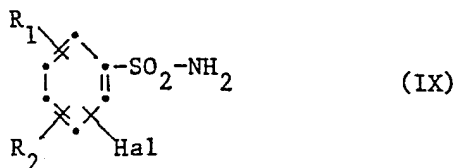
Die Reaktionsbedingungen sind mit denen der Methode α identisch.

Zwingend erforderlich ist jedoch der Zusatz einer starken Base wie NaOH, KOH oder das Alkalisalz eines Alkohols.

Nach dem oben skizzierten Verfahren werden die Verbindungen der Formel II erhalten, indem man entweder eine Aethinylverbindung der Formel VIII



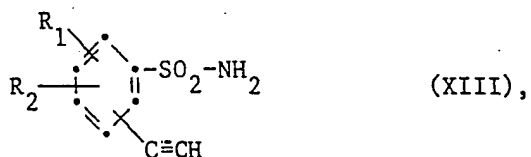
in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und eines Metallkatalysators gegebenenfalls unter einer Inertgasatmosphäre mit einem Halogenphenylsulfonamid der Formel IX



umsetzt oder indem man ein aromatisches Halogenid der Formel XI



unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit einem Aethinylphenylsulfonamid der Formel XIII

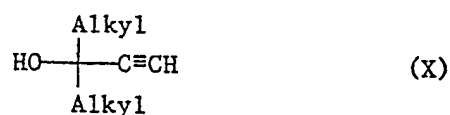


worin R_1 und R_2 die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, R' für einen aromatischen Rest steht und Hal Brom oder Jod ist, umgesetzt.

Nach einem weiteren Verfahren werden die Verbindungen der Formel II erhalten, indem man ein aromatisches Halogenid der Formel XI



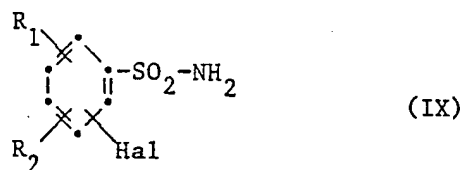
in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und eines Metallkatalysators gegebenenfalls unter einer Inertgasatmosphäre mit einem Propargylalkohol der Formel X



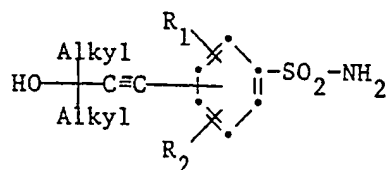
umsetzt und die erhaltene Aethinylverbindung der Formel XII



in Gegenwart einer starken Base und eines Metallkatalysators gegebenenfalls unter einer Inertgasatmosphäre mit einem Halogenphenylsulfonamid der Formel IX



umsetzt oder indem man das Halogenphenylsulfonamid der Formel IX unter den obigen Bedingungen zuerst mit dem Propargylalkohol der Formel X umsetzt und dann die entstandene Aethinylverbindung der Formel XIV



unter den obigen Bedingungen mit dem aromatischen Halogenid der Formel XI, worin R_1 und R_2 die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, Hal

Brom oder Jod ist und Alkyl ein C_1-C_4 -Alkylrest ist, umgesetzt.

Die als Zwischenprodukte verwendeten Verbindungen der Formel II sind neu und speziell für die Synthese von Verbindungen der Formel I entwickelt worden. Diese Zwischenprodukte bilden einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung.

Die Phenylsulfonylisocyanate der Formel IV können durch Umsetzungen der Phenylsulfonamide der Formel II mit Phosgen in Anwesenheit von Butylisocyanat in einem chlorierten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel, bei Rückflusstemperatur erhalten werden. Aehnliche Darstellungen sind in "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie", Band VI, 211-229, Verlag Chemie, Weinheim, 1970, beschrieben.

Die Isothiocyanate der Formel IV werden durch Behandlung der Phenylsulfonamide der Formel II mit Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydroxid und anschliessender Umsetzung des Dikaliumsalzes mit Phosgen erhalten. Solche Verfahren sind in Arch. Pharm. 299, 174 (1966) beschrieben.

Die N-Phenylsulfonylcarbamate der Formel VII werden durch Umsetzung der Phenylsulfonamide der Formel II mit Diphenylcarbonat in Gegenwart einer Base erhalten. Aehnliche Verfahren sind in der japanischen Patentschrift 61 169 erwähnt.

Die Ausgangsmaterialien der Formeln III, V und VI sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Durch Umsetzung von heterocyclischen Aminen der Formel V mit Oxalylchlorid in chlorierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel, lassen sich Isocyanate der Formel VI herstellen, Amine der Formel V sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich oder sie können nach bekannten Methoden hergestellt werden, siehe "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Band XIV, Interscience Publishers, New York, London .

Diese Umsetzungen zu Verbindungen der Formel I werden vorteilhafterweise in aprotischen, inerten, organischen Lösungsmitteln vorgenommen wie Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dioxan, Toluol.

Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen -20° und $+120^{\circ}\text{C}$. Die Umsetzungen verlaufen im allgemeinen leicht exotherm und können bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Zwecks Abkürzung der Reaktionszeit oder auch zum Einleiten der Umsetzung wird zweckdienlich für kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches aufgewärmt. Die Reaktionszeiten können ebenfalls durch Zugabe einiger Tropfen Base oder Isocyanat als Reaktionskatalysator verkürzt werden.

Die Endprodukte können durch Einengen und/oder Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Umkristallisieren oder Zerreiben des festen Rückstandes in Lösungsmitteln in denen sie sich nicht gut lösen, wie Aether, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen gereinigt werden.

Die Wirkstoffe der Formel I sind stabile Verbindungen. Ihre Handhabung bedarf keiner vorsorglicher Massnahmen.

Bei geringeren Aufwandmengen zeichnen sich die Verbindungen der Formel I durch gute selektiv-wuchshemmende und selektiv-herbizide Eigenschaften aus, die sie ausgezeichnet zum Einsatz in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Getreide, Baumwolle, Soja, Mais und Reis, befähigen. Es werden dabei teilweise auch Unkräuter geschädigt, welchen bisher nur mit Totalherbiziden beizukommen war.

Die Wirkungsart einiger dieser Wirkstoffe ist unüblich. Viele sind translozierbar, d.h. sie werden von der Pflanze aufgenommen und an andere Stellen transportiert, wo sie dann zur Wirkung kommen. So gelingt es beispielsweise, durch Oberflächenbehandlung perennierende

Unkräuter bis in die Wurzeln zu schädigen. Die neuen Verbindungen der Formel I wirken bereits bei - im Vergleich zu anderen Herbiziden und Wuchsregulatoren - sehr geringen Aufwandmengen.

Die Verbindungen der Formel I haben ausserdem starke pflanzenwuchsregulierende, insbesondere pflanzenwuchshemmende, Eigenschaften. Es werden sowohl Monokotyledonen als auch Dikotyledonen in ihrem Wachstum beeinträchtigt.

So können z.B. die in der Landwirtschaft in tropischen Gegenden häufig als "cover crops" (Bodenbedecker) angepflanzten Leguminosen durch die Verbindungen der Formel I in ihrem Wachstum selektiv gehemmt werden, so dass zwar die Bodenerosion zwischen den Kulturpflanzen verhindert wird, die "cover crops" jedoch nicht zur Konkurrenz für die Kultur werden können.

Weiter eignen sich die Verbindungen der Formel I um das Keimen von eingelagerten Kartoffeln zu verhindern. Bei Kartoffeln entwickeln sich bei der Einlagerung über den Winter häufig Keime, die Schrumpfen, Gewichtsverlust und Faulen zur Folge haben.

Bei grösseren Aufwandmengen werden alle getesteten Pflanzen in ihrer Entwicklung so geschädigt, dass sie absterben.

Die Erfindung betrifft auch herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Mittel, welche einen neuen Wirkstoff der Formel I enthalten, sowie Verfahren zur pre- und post-emergenten Unkrautbekämpfung und zur Hemmung des Pflanzenwuchses von monokotylen und dikotylen Pflanzen, insbesondere Gräsern, tropischen Bodenbedeckern und Tabakgeiztrieben.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise als Mittel zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dicotylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbes-

serung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorganulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können, genannt. Ferner sind auch die Fettsäure-methyl-aurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes oder Phospholipide in Frage.

Als nicht ionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylendioxyaddukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanoole, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Äthylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC
Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979.
Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents".
Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1964.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 95%, insbesondere 0,1 bis 80%, Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99,9% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25% eines Tensides.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermassen zusammen: (% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate

Aktiver Wirkstoff:	1 bis 20%, bevorzugt 5 bis 10%
oberflächenaktives Mittel:	5 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%
flüssiges Trägermittel:	50 bis 94%, vorzugsweise 70 bis 85%.

Stäube

Aktiver Wirkstoff:	0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%
festes Trägermittel:	99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%.

Suspension-Konzentrate

Aktiver Wirkstoff:	5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser:	94 bis 25%, vorzugsweise 90 bis 30%
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%.

Benetzbare Pulver

Aktiver Wirkstoff:	0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
oberflächenaktives Mittel:	0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
festes Trägermittel:	5 bis 95%, vorzugsweise 15 bis 90%.

Granulate

Aktiver Wirkstoff:	0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
festes Trägermittel:	99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Anwendungsformen können bis hinab zu 0,001% an Wirkstoff verdünnt

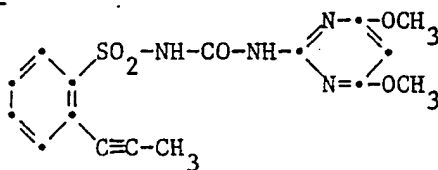
werden. Die Aufwandmengen betragen in der Regel 0,01 bis 10 kg AS/ha, vorzugsweise 0,025 bis 5 kg AS/ha.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

In den folgenden Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden °C angegeben.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:



N-[2-(1 -Propynyl)-phenyl-sulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (Verbindung 5.1)

a) 2-(1 -Propynyl)-phenylsulfonamid:

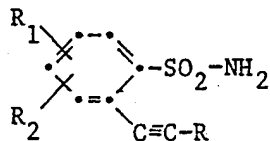
Eine Lösung von 28,3 g (0,1 Mol) 2-Jod-phenylsulfonamid in 350 ml Dimethylformamid und 100 ml Triäthylamin wird mit 1,0 g Palladium-dichlor-bis-(triphenylphosphin)-komplex $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und 0,5 g Kupfer-(I)-jodid CuJ versetzt. In diese Lösung leitet man gasförmiges Propin ein, bis das Ausgangsmaterial verbraucht ist. Nach Filtration und Eindampfen im Vakuum wird der Rückstand mit Wasser versetzt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Äthylacetat/Hexan erhält man 15,6 g (80%) 2-(1 -Propynyl)-phenylsulfonamid, Smp. 147-149°C.

b) N-[2-(1 -Propynyl)-phenylsulfonyl]-N'-4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff:

Einer Lösung von 1,95 g (1,01 Mol) 2-(1-Propinyl)-phenylsulfonamid und 1,7 g 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en in 33 ml absolutem Dioxan setzt man portionsweise innerhalb von 30 Minuten bei 20-25°C 2,75 g (1,01 Mol) 4,6-Dimethoxy-2-phenoxycarbonylamino-pyrimidin zu. Nachdem die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei 20-25°C gerührt worden ist, wird sie in einem Gemisch von 66 ml Eiswasser, 10 ml 2N-Salzsäure und 150 ml Aethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige nochmals mit 66 ml Aethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand wird mit Diäthyläther gewaschen. Man erhält so 2,4 g (74%) N-[2-(1-Propinyl)-phenyl-sulfonyl]-N'-4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff, Smp. 193-194°C.

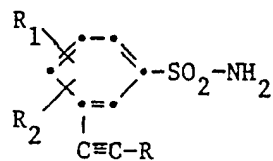
In analoger Weise erhält man die in den anschliessenden Tabellen aufgelisteten Zwischen- und Endprodukte.

Tabelle 1:



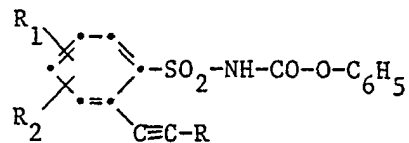
Nr.	R	R ₂	R ₁	Smp. [°C]
1.1	CH ₃	H	H	147-149
1.2	H	H	H	
1.3	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	200-201
1.4	C ₆ H ₅	H	H	85-88
1.5	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	
1.6	2-Thienyl	H	H	
1.7	2-Furyl	H	H	
1.8	2-Pyridyl	H	H	
1.9	CH ₃	5-F	H	
1.10	H	5-F	H	
1.11	-C(CH ₃) ₂ -OH	5-F	H	
1.12	C ₆ H ₅	5-F	H	
1.13	2-Thienyl	5-F	H	
1.14	2-Furyl	5-F	H	
1.15	CH ₃	6-Cl	H	
1.16	CH ₃	6-COOCH ₃	H	
1.17	CH ₃	6-OCH ₃	H	
1.18	CH ₃	6-OCHF ₂	H	
1.19	CH ₃	6-CF ₃	H	
1.20	CH ₃	6-CH ₃	H	

Tabelle 2:



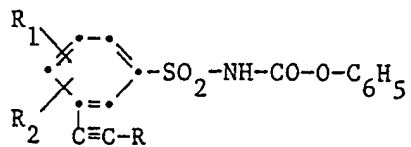
Nr.	R	R_2	R_1	Smp. [°C]
2.1	CH_3	6-Cl	H	
2.2	H	6-Cl	H	
2.3	$-C(CH_3)_2-OH$	6-Cl	H	
2.4	C_6H_5	6-Cl	H	
2.5	CH_3	6-F	H	
2.6	H	6-F	H	
2.7	$-C(CH_3)_2-OH$	6-F	H	
2.8	C_6H_5	6-F	H	
2.9	CH_3	H	H	
2.10	H	H	H	
2.11	CH_3	6-COOCH ₃	H	
2.12	CH_3	6-CF ₃	H	
2.13	CH_3	6-OCH ₃	H	
2.14	CH_3	6-OCHF ₂	H	
2.15	CH_3	6-CH ₃	H	

Tabelle 3:



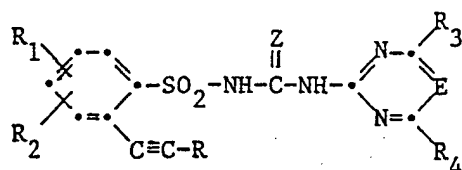
Nr.	R	R_2	R_1	Smp. [°C]
3.1	CH_3	H	H	
3.2	H	H	H	
3.3	$-C(CH_3)_2-OH$	H	H	
3.4	C_6H_5	H	H	
3.5	$4-Cl-C_6H_4-$	H	H	
3.6	2-Thienyl	H	H	
3.7	2-Furyl	H	H	
3.8	2-Pyridyl	H	H	
3.9	CH_3	5-F	H	
3.10	H	5-F	H	
3.11	$-C(CH_3)_2-OH$	5-F	H	
3.12	C_6H_5	5-F	H	
3.13	2-Thienyl	5-F	H	
3.14	2-Furyl	5-F	H	

Tabelle 4:



Nr.	R	R_2	R_1	Smp. [°C]
4.1	CH_3	6-Cl	H	
4.2	H	6-Cl	H	
4.3	$-C(CH_3)_2-OH$	6-Cl	H	
4.4	C_6H_5	6-Cl	H	
4.5	CH_3	6-F	H	
4.6	H	6-F	H	
4.7	$-C(CH_3)_2-OH$	6-F	H	
4.8	C_6H_5	6-F	H	

Tabelle 5:



Nr.	R	R ₂	R ₁	R ₃	R ₄	E	Z	Smp. [°C]
5.1	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	193-194
5.2	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	187-189
5.3	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	193 (Zers.)
5.4	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	0	
5.5	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	168-170
5.6	CH ₃	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.7	CH ₃	H	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.8	CH ₃	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CF ₃	N	0	
5.9	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.10	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	
5.11	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.12	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	0	
5.13	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.14	H	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.15	H	H	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.16	H	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CF ₃	N	0	
5.17	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	166-169
5.18	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	
5.19	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.20	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	0	
5.21	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.22	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.23	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.24	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CF ₃	N	0	
5.25	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.26	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	

Tabelle 5: (Fortsetzung)

Nr.	R	R ₂	R ₁	R ₃	R ₄	E	Z	Smp. [°C]
5.27	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	150
5.28	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	O	
5.29	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
5.30	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	O	
5.31	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
5.32	4-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CF ₃	N	O	
5.33	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
5.34	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	O	
5.35	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
5.36	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	O	
5.37	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
5.38	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	O	
5.39	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
5.40	-C(CH ₃) ₂ -OH	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CF ₃	N	O	
5.41	C ₂ H ₅	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
5.42	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	O	
5.43	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
5.44	C ₂ H ₅	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	O	
5.45	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
5.46	C ₂ H ₅	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	O	
5.47	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
5.48	C ₂ H ₅	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CF ₃	N	O	
5.49	2-Thienyl	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
5.50	2-Thienyl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	O	
5.51	2-Thienyl	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
5.52	2-Thienyl	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	O	
5.53	2-Thienyl	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
5.54	2-Thienyl	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	O	
5.55	2-Thienyl	H	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
5.56	2-Thienyl	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CF ₃	N	O	

Tabelle 5: (Fortsetzung)

Nr.	R	R ₂	R ₁	R ₃	R ₄	E	Z	Smp. [°C]
5.57	2-Pyridyl	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.58	2-Pyridyl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	
5.59	2-Pyridyl	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.60	2-Pyridyl	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	0	
5.61	2-Pyridyl	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.62	2-Pyridyl	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.63	2-Pyridyl	H	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.64	2-Pyridyl	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CF ₃	N	0	
5.65	CH ₃	H	H	Cl	OCH ₃	CH	0	
5.66	CH ₃	H	H	OCH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.67	CH ₃	H	H	Cl	-OCHF ₂	CH	0	
5.68	CH ₃	H	H	-OCHF ₂	-OCHF ₂	CH	0	
5.69	CH ₃	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH	0	
5.70	CH ₃	H	H	OCH ₃	CF ₃	CH	0	
5.71	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₂ F	CH	0	
5.72	CH ₃	H	H	OCH ₃	SCH ₃	CH	0	
5.73	CH ₃	H	H	OCH ₃	-SCHF ₂	CH	0	
5.74	CH ₃	H	H	-OCHF ₂	-N(CH ₃) ₂	CH	0	
5.75	CH ₃	H	H	OCH ₃	-NHCH ₃	N	0	
5.76	CH ₂	H	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	N	0	
5.77	CH ₃	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CH ₂ Cl	N	0	
5.78	CH ₃	H	H	CH ₃	-O(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	N	0	
5.79	CH ₃	H	H	CH ₃	-O(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	N	0	
5.80	CH ₃	H	H	OCH ₃	-O(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	N	0	
5.81	CH ₃	H	H	OCH ₃	-O(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	N	0	
5.82	CH ₃	H	H	CH ₃	-O(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	CH	0	
5.83	CH ₃	H	H	CH ₃	-O(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	CH	0	
5.84	CH ₃	H	H	OCH ₃	-O(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	CH	0	
5.85	CH ₃	H	H	OCH ₃	-O(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	CH	0	
5.86	H	H	H	Cl	OCH ₃	CH	0	

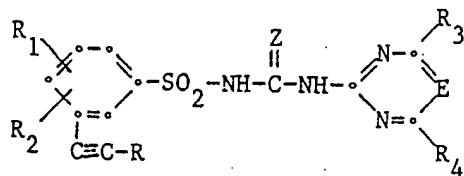
Tabelle 5: (Fortsetzung)

Nr.	R	R ₂	R ₁	R ₃	R ₄	E	Z	Smp. [°C]
5.87	H	H	H	OCH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.88	H	H	H	Cl	-OCHF ₂	CH	0	
5.89	H	H	H	-OCHF ₂	-OCHF ₂	CH	0	
5.90	H	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH	0	
5.91	H	H	H	OCH ₃	CF ₃	CH	0	
5.92	H	H	H	OCH ₃	CH ₂ F	CH	0	
5.93	H	H	H	OCH ₃	SCH ₃	CH	0	
5.94	H	H	H	OCH ₃	-SCHF ₂	CH	0	
5.95	H	H	H	-OCHF ₂	-N(CH ₃) ₂	CH	0	
5.96	H	H	H	OCH ₃	-NHCH ₃	N	0	
5.97	H	H	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	N	0	
5.98	H	H	H	OCH ₃	-OCH ₂ -CH ₂ Cl	N	0	
5.99	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	S	
5.100	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	S	
5.101	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH	S	
5.102	H	H	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	S	
5.103	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N	S	
5.104	CH ₃	5-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.105	CH ₃	5-F	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	
5.106	CH ₃	5-F	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.107	CH ₃	5-F	H	CH ₃	-OCH ₃	N	0	
5.108	CH ₃	5-F	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.109	H	5-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.110	H	5-F	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	
5.111	H	5-F	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.112	H	5-F	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.113	H	5-F	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.114	H	5-F	H	OCH ₃	CH ₃	CH	0	
5.115	-C(CH ₃) ₂ -OH	5-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.116	-C(CH ₃) ₂ -OH	5-F	H	OCH ₃	CH	CH	0	

Tabelle 5: (Fortsetzung)

Nr.	R	R ₂	R ₁	R ₃	R ₄	E	Z	Smp. [°C]
5.117	-C(CH ₃) ₂ -OH	5-F	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	
5.118	-C(CH ₃) ₂ -OH	5-F	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	0	
5.119	-C(CH ₃) ₂ -OH	5-F	H	CH ₃	-OCH ₃	N	0	
5.120	-C(CH ₃) ₃ -OH	5-F	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.121	-C(CH ₃) ₂ -OH	5-F	H	OCH ₃	OCH ₃	N	0	
5.122	C ₆ H ₅	5-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.123	C ₆ H ₅	5-F	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.124	C ₆ H ₆	5-F	H	OCH ₃	OCH ₃	N	0	
5.125	C ₆ H ₅	5-F	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.126	2-Thienyl	5-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.127	2-Thienyl	5-F	H	OCH ₃	CH ₃	N	0	
5.128	2-Furyl	5-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.129	2-Furyl	5-F	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.130	CH ₃	6-Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.131	CH ₃	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH	0	
5.132	CH ₃	6-Cl	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.133	CH ₃	6-Cl	H	CH ₃	OCHF ₂	CH	0	
5.134	CH ₃	6-Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	N	0	
5.135	CH ₃	6-Cl	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.136	CH ₃	6-COOCH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.137	CH ₃	6-COOCH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.138	CH ₃	6-OCH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.139	CH ₃	6-OCH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.140	CH ₃	6-OCHF ₂	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.141	CH ₃	6-OCHF ₂	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.142	CH ₃	6-CF ₃	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	
5.143	CH ₃	6-CF ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH	0	
5.144	H	6-Cl	H	CH ₃	OCH ₃	N	0	

Tabelle 6:



Nr.	R	R ₂	R ₁	R ₃	R ₄	E	Z	Smp. [°C]
6.1	CH ₃	6-Cl	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
6.2	CH ₃	6-Cl	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.3	CH ₃	6-Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.4	H	6-Cl	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
6.5	H	6-Cl	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.6	H	6-Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.7	-C(CH ₃) ₂ -OH	6-Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.8	C ₆ H ₅	6-Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.9	CH ₃	6-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.10	CH ₃	6-F	H	CH ₃	CH ₃	CH	O	
6.11	CH ₃	6-F	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
6.12	CH ₃	6-F	H	CH ₃	CH ₃	N	O	
6.13	CH ₃	6-F	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	O	
6.14	H	6-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.15	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃	CH	O	
6.16	H	6-F	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
6.17	H	6-F	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.18	H	6-F	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	O	
6.19	H	6-F	H	OCH ₃	CH ₃	CH	O	
6.20	-C(CH ₃) ₂ -OH	6-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.21	-C(CH ₃) ₂ -OH	6-F	H	OCH ₃	CH ₃	CH	O	
6.22	-C(CH ₃) ₂ -OH	6-F	H	CH ₃	CH ₃	CH	O	
6.23	-C(CH ₃) ₂ -OH	6-F	H	CH ₃	-OCHF ₂	CH	O	
6.24	-C(CH ₃) ₂ -OH	6-F	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.25	-C(CH ₃) ₂ -OH	6-F	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	O	
6.26	-C(CH ₃) ₂ -OH	6-F	H	OCH ₃	OCH ₃	N	O	

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Nr.	R	R ₂	R ₁	R ₃	R ₄	E	Z	Smp. [°C]
6.27	C ₆ H ₅	6-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.28	C ₆ H ₅	6-F	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.29	C ₆ H ₅	6-F	H	OCH ₃	OCH ₃	N	O	
6.30	C ₆ H ₅	6-F	H	OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	N	O	
6.31	2-Thienyl	6-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.32	2-Thienyl	6-F	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.33	2-Furyl	6-F	H	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.34	2-Furyl	6-F	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.35	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.36	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.37	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.38	CH ₃	6-COOCH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.39	CH ₃	6-COOCH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.40	CH ₃	6-CF ₃	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.41	CH ₃	6-CF ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.42	CH ₃	6-OCH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.43	CH ₃	6-OCH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.44	CH ₃	6-OCHF ₂	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.45	CH ₃	6-OCHF ₂	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	
6.46	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	N	O	
6.47	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH	O	

FormulierungsbeispieleBeispiel 2: Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I
(% = Gewichtsprozent)a) Spritzpulver

	a)	b)	c)
Wirkstoff	20 %	60 %	0,5 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	5 %
Na-Laurylsulfat	3 %	-	-
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	6 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol AeO)	-	2 %	2 %
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	27 %	27 %
Kaolin	67 %	-	-
Natriumchlorid	-	-	59,5 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

b) Emulsion-Konzentrat

	a)	b)
Wirkstoff	10 %	1 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3 %	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %	3 %
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4 %	4 %
Cyclohexanon	30 %	10 %
Xylolgemisch	50 %	79 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

c) Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff	0,1 %	1 %
Talkum	99,9 %	-
Kaolin	-	99 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

d) Extruder Granulat

	a)	b)
Wirkstoff	10 %	1 %
Na-Ligninsulfonat	2 %	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %
Kaolin	87 %	96 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

e) Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff	3 %
Polyäthylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

f) Suspensions-Konzentrat

	a)	b)
Wirkstoff	40 %	5 %
Äthylenglykol	10 %	10 %
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol ÄeO)	6 %	1 %
Na-Ligninsulfonat	10 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %

37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %	0,8 %
Wasser	32 %	77 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

g) Salzlösung

Wirkstoff	5 %
Isopropylamin	1 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (78 Mol AeO)	3 %
Wasser	91 %

Biologische Beispiele

Beispiel 3: Nachweis der Herbizidwirkung vor dem Auflaufen der Pflanzen

Kunststofftöpfe werden mit expandiertem Vermiculit (Dichte: $0,135 \text{ g/cm}^3$, Wasserabsorptionsvermögen: $0,565 \text{ l/l}$) gefüllt. Nach dem Sättigen des nicht adsorptiven Vermiculits mit einer wässrigen Wirkstoffemulsion in deionisiertem Wasser, die die Wirkstoffe in einer Konzentration von $70,8 \text{ ppm}$ enthält, werden Samen der folgenden Pflanzen auf die Oberfläche gesät: *Nasturtium officinalis*, *Agrostis tenuis*, *Stellaria media* und *Digitaria sanguinalis*. Die Versuchsgefäße werden anschließend in einer Klimakammer bei 20°C , einer Beleuchtung von ca. 20 kLux und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% gehalten. Während der Keimphase von 4 bis 5 Tagen werden die Töpfe zur Erhöhung der örtlichen Luftfeuchtigkeit mit lichtdurchlässigem Material abgedeckt und mit deionisiertem Wasser gegossen. Nach dem 5. Tag wird dem Gieswasser $0,5\%$ eines handelsüblichen Flüssigdüngers ([®]Greenzit) zugesetzt. 12 Tage nach der Aussaat wird der Versuch ausgewertet und die Wirkung auf die Versuchspflanzen nach dem folgenden Massstab bewertet:

- 38 -

- 1: Pflanze nicht gekeimt oder total abgestorben
 2-3: sehr starke Wirkung
 4-6: mittlere Wirkung
 7-8: schwache Wirkung
 9: keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle).

pre-emergente Wirkung:

Konzentration der Wirkstoffemulsion: 70,8 ppm

Testpflanze	Nasturtium	Stellaria	Agrostis	Digitaria
Wirkstoff Nr.				
5.1	1	1	1	1
5.2	1	2	1	2
5.3	2	2	1	3
5.5	2	3	2	4
5.17	2	2	2	3
5.33	1	2	1	2

Beispiel 4: Nachweis der Herbizidwirkung nach dem Auflaufen der Pflanzen (Kontaktwirkung)

Eine Anzahl Unkräuter und Kulturpflanzen, sowohl monokotyle wie dikotyle, wurden nach dem Auflaufen im 4- bis 6-Blattstadium mit einer wässrigen Wirkstoffdispersion in Dosierungen von 4 kg AS/ha gespritzt und dann bei 24° bis 26°C und 45-60% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. 15 Tage nach der Behandlung wird der Versuch ausgewertet und nach dem gleichen Massstab wie im pre-emergenten Versuch bewertet.

post-emergente Wirkung

Verb. Nr.	Avena	Solanum	Sinapis	Stellaria	Phaseolus
5.1	6	2	2	4	2
5.33	6	2	3	5	3

Beispiel 5: Nachweis der Keimhemmung an Lagerkartoffeln.

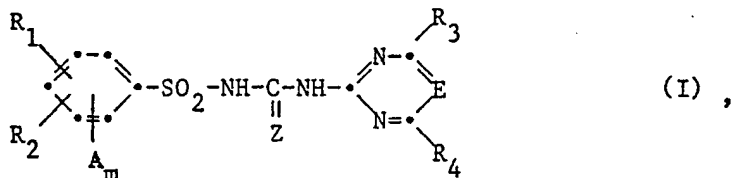
Eine Anzahl im Handel erhältliche Kartoffeln der Sorte "Urgenta" ohne Keime werden gewaschen und abgetrocknet. Danach werden die Kartoffeln für jeweils eine Minute in Wirkstoffemulsionen verschiedener Konzentration getaucht, in Kunststoffschalen auf Filterpapier ausgelegt und bei Temperaturen von 14° und 21°C im Dunkeln bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Die Auswertung erfolgte 34 Tage nach der Applikation. Gleichzeitig wird der Gewichtsverlust der Knollen und das Gewicht der Keime im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle ermittelt. Die erfindungsgemässen Verbindungen zeigten in diesem Versuch eine vollständige Verhinderung der Keimbildung. Gleichzeitig betrug der Gewichtsverlust der Kartoffeln weniger als 10% des Gewichtsverlustes der Kontrollkartoffeln.

Beispiel 6: Nachweis der Wuchshemmung bei tropischen Bodendeckern-Leguminosen (cover crops)

Die Versuchspflanzen (*centrosema plumieri* und *centrosoma pubescens*) werden bis zum ausgewachsenen Stadium herangezogen und bis auf eine Höhe von 60 cm zurückgeschnitten. Nach 7 Tagen wird der Wirkstoff als wässrige Emulsion gespritzt. Die Versuchspflanzen werden bei 70% relativer Luftfeuchtigkeit und 6000 lux Kunstlicht, pro Tag 14 Stunden, bei Temperaturen von 27° bei Tag und 21°C bei Nacht gehalten. 4 Wochen nach der Applikation wird der Versuch ausgewertet. Es werden dabei der Neuzuwachs im Vergleich zur Kontrolle abgeschätzt und gewogen und die Phytotoxizität bewertet. In diesem Versuch zeigen die mit den Wirkstoffen der Formel I behandelten Pflanzen eine deutliche Reduktion des Neuzuwachses (weniger als 20% des Neuzuwachses bei unbehandelten Kontrollpflanzen), ohne dass dabei die Versuchspflanzen geschädigt wurden.

Patentansprüche (für alle benannten Länder ausser Oesterreich)

1. N-Phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- und -triazinylharnstoffe der allgemeinen Formel I



worin

- A einen Rest der Formel $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$,
 m die Zahl eins oder zwei,
 E die Methingruppe oder Stickstoff,
 Z Sauerstoff oder Schwefel,
 R Wasserstoff; gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_3-C_9 -Cycloalkyl, Cyan, $-\text{COOR}_6$, $-\text{CONR}_7\text{R}_8$ oder seinerseits gegebenenfalls durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_9 -Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyan, $-\text{COOR}_6$, $-\text{CONR}_7\text{R}_8$ substituiertes C_3-C_9 -Cycloalkyl; gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyan, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Trifluormethyl, $-\text{COOR}_6$ oder $-\text{CONR}_7\text{R}_8$ substituiertes Phenyl; oder einen gegebenenfalls durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-\text{COOR}_6$ oder $-\text{CONR}_7\text{R}_8$ substituierten 5- bis 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus,
 R_1 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl oder einen Rest $-\text{Y}-\text{R}_5$,
 R_2 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, oder einen Rest $-\text{Y}-\text{R}_5$, $-\text{COOR}_6$, $-\text{NO}_2$ oder $-\text{CO}-\text{NR}_7\text{R}_8$,
 R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkylthio, Halogen, C_2-C_7 -Alkoxyalkyl, $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}_9\text{R}_{10}$,

- R_5 und R_6 unabhängig voneinander C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl oder C_2-C_6 -Alkynyl, C_1-C_5 -Halogenalkyl, C_2-C_5 -Halogenalkenyl oder C_2-C_6 -Alkoxyalkyl,
- R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl oder C_2-C_6 -Alkynyl,
- R_9 Wasserstoff, Methyl oder Aethyl,
- R_{10} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Methoxymethyl, Cyanomethyl, Cyanoäthyl, C_3-C_5 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Alkynyl und
- Y Sauerstoff, Schwefel, eine Sulfinyl- oder Sulfonylbrücke bedeuten, sowie die Salze dieser Verbindungen.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z Sauerstoff und m die Zahl eins bedeutet, und dass die Reste R_3 und R_4 zusammen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome enthalten.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass nur ein Rest A in 2- oder 3-Stellung zum Sulfonylrest vorhanden ist, die Reste R_3 und R_4 zusammen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome enthalten, R_1 Wasserstoff bedeutet und der Rest R_2 in der 5- oder 6-Stellung zur Sulfonylgruppe steht.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 Wasserstoff, Chlor, Fluor, Nitro, Trifluormethyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_1-C_4 -Alkoxy und R_3 und R_4 jeweils Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Dialkylamino, C_1-C_3 -Halogenalkoxy, Halogen oder Alkoxyalkyl bedeuten, wobei R_3 und R_4 zusammen höchstens 4 Kohlenstoffatome enthalten und R Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Methoxy, Methylthio, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, Cyclopropyl, Cyan, Methoxycarbonyl substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl, Pyridyl, Thienyl oder Furyl bedeutet, der Rest R in 2- oder 3-Stellung und der Rest R_2 in 6-Stellung zur Sulfonylgruppe steht.

- 42 -

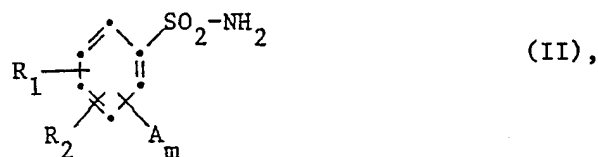
5. N-[2-(1-Propinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff gemäss Anspruch 1.

6. N-[2-(1-Propinyl)-6-chlor-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-triazin-2-yl)-harnstoff gemäss Anspruch 1.

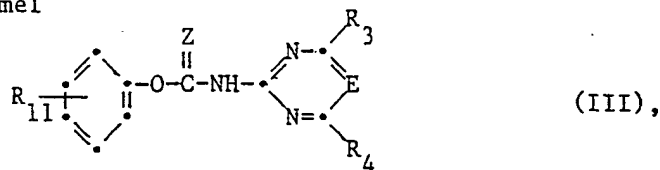
7. N-[2-(1-Propionyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff gemäss Anspruch 1.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel I, Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

a) ein Phenylsulfonamid der Formel II

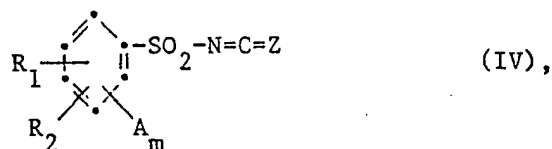


worin A, R_1 , R_2 und m die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl- oder -Triazinyl-carbamat der Formel

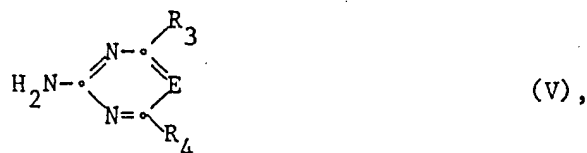


worin E, R_3 , R_4 und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und R_{11} für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl steht, oder

b) ein Phenylsulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV

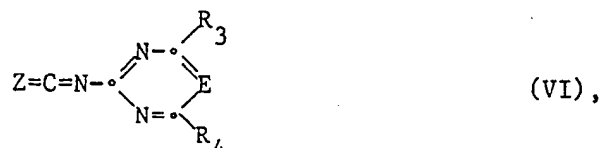


worin A, R_1 , R_2 , m und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Amin der Formel V



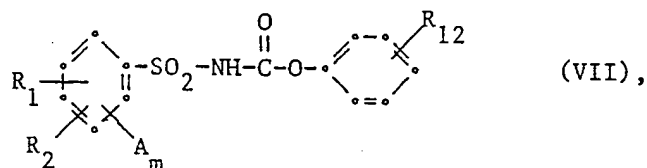
worin R, R₃ und R₄ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, oder

c) Sulfonamide der oben angegebenen Formel II gegebenenfalls in Gegenwart einer Base mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel VI



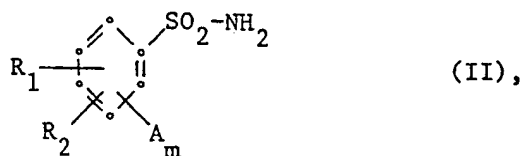
worin E, R₃, R₄ und Z die unter Formel I gegebenen Bedeutungen haben, oder

d) ein N-Phenylsulfonylcarbamat der Formel VII



worin A, R₁, R₂ und m die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und R₁₂ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl steht, mit einem Amin der oben angegebenen Formel V umgesetzt und gegebenenfalls in ihre Salze überführt, indem man einen Sulfonylharnstoff der Formel I mit einem Amin, einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid oder einer quaternären Ammoniumbase umsetzt.

9. Phenylsulfonamide der Formel II

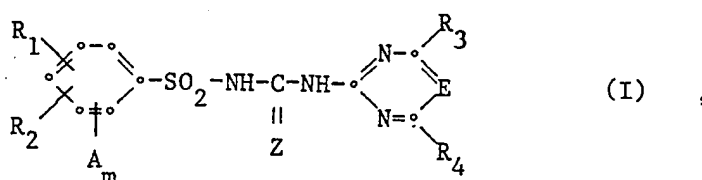


worin A, R₁, R₂ und m die unter Formel I, Anspruch 1, gegebene Bedeutung haben.

10. Ein herbizides und den Pflanzenwuchs hemmendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben Träger- und/oder anderen Zuschlagstoffen als Wirkstoff mindestens einen N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoff der Formel I, Anspruch 1, enthält.
11. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.
12. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Hemmung des Pflanzenwachstums.
13. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, oder sie enthaltender Mittel, gemäss Anspruch 11, zur selektiven pre- oder post-emergenten Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen.
14. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, oder sie enthaltender Mittel, gemäss Anspruch 12, zur Unterdrückung des Pflanzenwachstums über das 2-Blattstadium hinaus, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe pre-emergent angewendet werden.
15. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I oder sie enthaltender Mittel gemäss Anspruch 12 zur Wuchshemmung von Bodendecker-Leguminosen.
16. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I oder sie enthaltender Mittel gemäss Anspruch 12 zur Keimhemmung von Lagerkartoffeln.
17. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I oder sie enthaltender Mittel gemäss Anspruch 13 in Getreide, Baumwolle, Soja, Mais und Reis.

Patentansprüche(für Oesterreich)

1. Ein herbizides und den Pflanzenwuchs hemmendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben Träger- und/oder anderen Zuschlagstoffen als Wirkstoff mindestens einen N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoff der Formel I



oder deren Salze enthält, worin

- A einen Rest der Formel $-C\equiv C-R$,
- m die Zahl eins oder zwei,
- E die Methingruppe oder Stickstoff,
- Z Sauerstoff oder Schwefel,
- R Wasserstoff; gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_3-C_9 -Cycloalkyl, Cyan, $-COOR_6$, $-CONR_7R_8$ oder seinerseits gegebenenfalls durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_9 -Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyan, $-COOR_6$, $-CONR_7R_8$ substituiertes C_3-C_9 -Cycloalkyl; gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyan, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Trifluormethyl, $-COOR_6$ oder $-CONR_7R_8$ substituiertes Phenyl; oder einen gegebenenfalls durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-COOR_6$ oder $-CONR_7R_8$ substituierten 5- bis 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus,
- R_1 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl oder einen Rest $-Y-R_5$,

- 46 -

- R_2 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, oder einen Rest $-Y-R_5$, $-COOR_6$, $-NO_2$ oder $-CO-NR_7-R_8$,
- R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, Halogen, C_2 - C_5 -Alkoxyalkyl, $-NR_9R_{10}$ oder $-O-CH_2-CH_2-NR_9R_{10}$,
- R_5 und R_6 unabhängig voneinander C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_5 -Halogenalkyl, C_2 - C_5 -Halogenalkenyl oder C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl,
- R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_5 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkinyl,
- R_9 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
- R_{10} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Methoxymethyl, Cyanomethyl, Cyanoäthyl, C_3 - C_5 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkinyl und
- Y Sauerstoff, Schwefel, eine Sulfinyl- oder Sulfonylbrücke bedeuten.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z Sauerstoff und m die Zahl eins bedeutet, und dass die Reste R_3 und R_4 zusammen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome enthalten.

3. Mittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass nur ein Rest A in 2- oder 3-Stellung zum Sulfonylrest vorhanden ist, die Reste R_3 und R_4 zusammen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome enthalten, R_1 Wasserstoff bedeutet und der Rest R_2 in der 5- oder 6-Stellung zur Sulfonylgruppe steht.

4. Mittel gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 Wasserstoff, Chlor, Fluor, Nitro, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxyalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy und R_3 und R_4 jeweils Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Dialkylamino, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, Halogen oder Alkoxyalkyl bedeuten, wobei R_3 und R_4 zusammen höchstens 4 Kohlenstoffatome enthalten und R Wasserstoff

oder gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Methoxy, Methylthio, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, Cyclopropyl, Cyan, Methoxycarbonyl substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl, Pyridyl, Thienyl oder Furyl bedeutet, der Rest R in 2- oder 3-Stellung und der Rest R_2 in 6-Stellung zur Sulfonylgruppe steht.

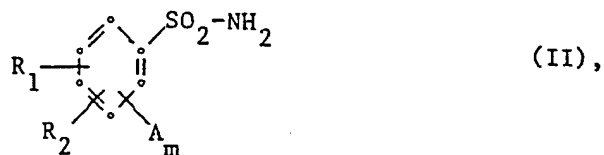
5. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff N-[2-(1-Propinyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff enthält.

6. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff N-[2-(1-Propinyl)-6-chlor-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-triazin-2-yl)-harnstoff enthält.

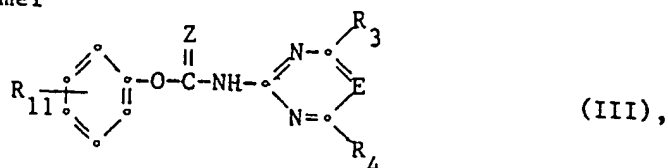
7. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff N-[2-(1-Propionyl)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff enthält.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

a) ein Phenylsulfonamid der Formel II



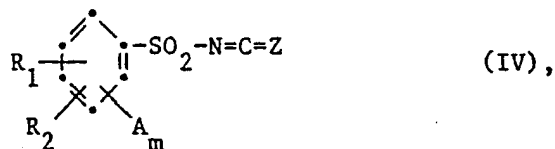
worin A, R_1 , R_2 und m die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit einem N-Pyrimidinyl- oder -Triazinyl-carbammat der Formel



worin E, R₃, R₄ und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und R₁₁ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl steht,

oder

b) ein Phenylsulfonylisocyanat oder -isothiocyanat der Formel IV



worin A, R₁, R₂, m und Z die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Amin der Formel V



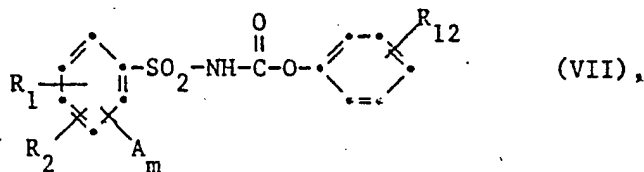
worin R, R₃ und R₄ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, oder

c) Sulfonamide der oben angegebenen Formel II gegebenenfalls in Gegenwart einer Base mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel VI



worin E, R₃, R₄ und Z die unter Formel I gegebenen Bedeutungen haben, oder

d) ein N-Phenylsulfonylcarbamat der Formel VII



worin A, R₁, R₂ und m die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und R₁₂ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl steht, mit einem Amin der oben angegebenen Formel V umgesetzt und gegebenenfalls in ihre Salze überführt, indem man einen Sulfonylharnstoff der Formel I mit einem Amin, einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid oder einer quaternären Ammoniumbase umsetzt.

9. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.
10. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, Anspruch 1, oder sie enthaltender Mittel zur Hemmung des Pflanzenwachstums.
11. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, oder sie enthaltender Mittel, gemäss Anspruch 9, zur selektiven pre- oder post-emergenten Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen.
12. Die Verwendung der N-Phenylsulfonyl-N'-triazinyl- oder -pyrimidinyl-harnstoffe der Formel I, oder sie enthaltender Mittel, gemäss Anspruch 10, zur Unterdrückung des Pflanzenwachstums über das 2-Blattstadium hinaus, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe pre-emergent angewendet werden.
13. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I oder sie enthaltender Mittel gemäss Anspruch 10 zur Wuchshemmung von Bodendecker-Leguminosen.
14. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I oder sie enthaltender Mittel gemäss Anspruch 10 zur Keimhemmung von Lagerkartoffeln.

15. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I oder sie enthaltender Mittel gemäss Anspruch 11 in Getreide, Baumwolle, Soja, Mais und Reis.

FO 7.5 CW/as/rz*

THIS PAGE BLANK (USPTO)